

===== **L'Emploi** =====
des Carbures Éthyléniques
à la Synthèse des Glycols- α .

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 25 Juin 1934

DEVANT LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

pour obtenir le Titre

de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(Mention Pharmacie)

PAR

Émeric BALLA

Pharmacien de l'Université Royale Hongroise des Sciences « Pierre Pázmány »
à Budapest (Hongrie)

Lauréat de la Société Pharmaceutique de Hongrie

Né le 24 Mai 1910, à Hódmezővásárhely (Hongrie)

Examineurs . . . { MM. PASTUREAU *Président.*
PRÉVOST } *Juges.*
DONZELOT }

NANCY
SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES
1934

== L'Emploi ==
**des Carbures Éthyléniques
à la Synthèse des Glycols- α .**

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 25 Juin 1934

DEVANT LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE NANCY

pour obtenir le Titre

de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(Mention Pharmacie)**

PAR

Émeric BALLA

Pharmacien de l'Université Royale Hongroise des Sciences « Pierre Pázmány »
à Budapest (Hongrie)

Lauréat de la Société Pharmaceutique de Hongrie

Né le 24 Mai 1910, à Hódmezővásárhely (Hongrie)

Examineurs . . . {	MM. PASTUREAU	} <i>Président.</i>	
	PRÉVOST		} <i>Juges.</i>
	DONZELOT		

NANCY
SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES
1934

PERSONNEL ENSEIGNANT

DOYEN HONORAIRE:

M. BRUNTZ, O. ✱, ✶, I ✶, O. ✶, ✶, ✶, Recteur de l'Université de Nancy

PROFESSEURS HONORAIRES:

MM. FAVREL, ✱, I ✶

BRUNTZ, O. ✱, ✶, I ✶, O. ✶, ✶, ✶

DOYEN:

M. SEYOT, ✱, ✶, I ✶, ✶, ✶

ASSESEUR:

M. GILLOT, I ✶, ✶

PROFESSEURS:

MM. GRÉLOT, ✱, I ✶, ✶.....	Pharmacie galénique.
DOURIS, I ✶, ✶, ✶.....	Toxicologie.
PASTUREAU, O ✱, I ✶, ✶.....	Pharmacie chimique.
SEYOT, ✱, ✶, I ✶, ✶, ✶.....	Histoire naturelle.
LASSEUR, ✱, I ✶, ✶.....	Microbiologie.
GILLOT, I ✶, ✶.....	Matière médicale.
PRÉVOST, ✱.....	Chimie organique.

AGRÉGÉ LIBRE:

M. GIRARDET, ✱, I ✶..... Chimie et Toxicologie.

CHARGÉS DE COURS

MM. PRÉVOST, ✶.....	Chimie minérale et Minéralogie.
GRÉLOT, ✱, I ✶, ✶.....	Hydrologie.
PASTUREAU, O ✱, I ✶, ✶.....	Chimie biologique.
DONZELOT.....	Physique.
VERNIER, I ✶.....	Zoologie.
SIMONNET, I ✶.....	Législation et Déontologie.
GILLOT, I ✶, ✶.....	Pharmacotechnie.
CORDEBARD, I ✶, ✶.....	Analyse chimique.
SEYOT, ✱, ✶, I ✶, ✶, ✶.....	Hygiène.

CHEFS DE TRAVAUX:

MM. VERNIER, I ✶.....	Microbiologie et Parasitologie.
MEUNIER.....	Pharmacie.
CORDEBARD, I ✶, ✶.....	Chimie et Analyse chimique.
STEIMETZ.....	Micrographie.
DONZELOT (chargé de travaux)	Physique.
DIVOUX (chargé de travaux)..	Chimie biologique et Toxicologie.

SECRÉTARIAT:

M. E. TRIBOLET, I ✶..... Secrétaire.

La Faculté a arrêté que les opinions émises dans les dissertations qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle n'entend ni les approuver ni les imputer.



A MES PARENTS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CHARLES PRÉVOST

PRÉFACE

Faire une thèse!! N'est-ce pas le rêve que caresse tout étudiant à peine entré à la Faculté. Certes pour beaucoup le diplôme compte peu. S'ils ambitionnent le doctorat, c'est qu'ils aspirent à se mêler plus intimement à la vie toute de recherche qu'est celle du laboratoire; ils veulent en connaître les mystères, en partager les espoirs comblés ou déçus, en ressentir toute la fièvre.

Pour moi, étranger, mon rêve paraissait encore plus ambitieux: je voulais faire une thèse en France.

Ce désir j'ai pu le réaliser grâce à l'obligeance de Monsieur le Doyen Seyot, en qui j'ai trouvé cette courtoisie dont les Français sont fiers à juste titre; c'est en effet à lui que je dois l'honneur et le plaisir de compter parmi les travailleurs du Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté de Pharmacie de Nancy. Qu'il trouve ici l'expression de mon respectueux dévouement.

Monsieur le Professeur Pastureau a bien voulu me faire l'honneur d'accepter la présidence de cette thèse; il a mis bien volontiers à ma disposition les ressources de son Laboratoire, je le prie d'agréer mes remerciements et l'expression de ma sincère gratitude.

Monsieur le Professeur Donzelot a été pour moi, dès mon arrivée le plus accueillant des Maîtres, Je lui dois d'avoir pu élucider la constitution d'un carbure qui m'était utile, grâce à l'appareillage Raman qu'il a si magistralement mis au point.

Du fond du cœur, je lui dis, merci.

A Monsieur le Professeur Prévost, c'est plus que des remerciements que j'adresserai, je le prie de croire à toute ma reconnaissance et au souvenir impérissable que je garde de lui; c'est avec orgueil que, de retour en Hongrie, je me dirai son élève. Durant le temps trop court passé dans son Laboratoire, il n'a pas été pour moi le savant enfermé dans sa tour d'ivoire, mais un Maître bienveillant toujours prêt à me reconforter aux heures de découragement, à me prodiguer ses conseils, écartant de ma route les difficultés qui pouvaient surgir.

Je lui dois non seulement de m'avoir permis d'acquérir un titre mais encore de m'avoir initié à la recherche et à la critique scientifiques, de m'avoir intéressé au développement de la chimie organique, et mis en mesure d'en suivre avec intérêt les progrès actuels.

J'ai trouvé dans le laboratoire de M. le Professeur Prévost de bons camarades.

Je remercie tout particulièrement M. Richard qui m'a tout d'abord guidé dans un laboratoire où j'étais nouveau venu, m'a initié à des manipulations un peu particulières et m'a prêté durant la rédaction de cette thèse un concours de tous les instants.

Mes camarades Losson, Lutz et Py dont l'amitié m'a été si précieuse, et qui se sont empressés à me rendre de petits services quotidiens ont aussi droit à mes remerciements.

INTRODUCTION

Les glycols ou diols sont des corps dont la molécule possède deux fois la fonction alcool. Dans les glycols simples, les seuls que j'envisagerai ici, il n'existe pas d'autres fonctions dans la molécule, mais les chaînes hydrocarbonées peuvent être saturées, cyclaniques, éthyléniques, acétyléniques ou aromatiques.

Mon étude s'est strictement limitée à la synthèse des glycols à fonction simple; j'exposerai d'abord l'ensemble des méthodes employées pour préparer les glycols, puis, avec plus de détails, quelques-unes d'entre elles, ensuite celle que j'ai employée avec fruit à des synthèses nouvelles.

Enfin je décrirai mes propres expériences.

Les glycols appartiennent à divers types, chacun d'eux étant caractérisé par la distance des oxhydroyles.

Lorsque les deux oxhydroyles sont liés à des atomes de carbone contigus on a affaire à un glycol α ; lorsqu'ils sont liés à deux atomes de carbone séparés par un troisième atome, le glycol est dit β ; s'il y a deux atomes de carbone intermédiaires il est dit γ ; etc...

Les synthèses des glycols sont fort nombreuses, et il paraît indispensable de les sérier.

Il est impossible de substituer directement un oxhydroyle dans un alcool pour en faire un glycol; en effet

tous les procédés d'oxydation de la chaîne hydrocarbonée attaquent la fonction alcool de façon préférentielle et exclusive.

Mais les glycols pourront être préparés:

1° A partir d'alcools à fonction complexe chez lesquels la fonction auxiliaire est susceptible de donner naissance à une fonction alcool par substitution ou par addition;

2° Ils dériveront également de corps possédant deux fonctions, identiques ou non, mais susceptibles de donner chacune, soit avec un même réactif, soit avec des réactifs échelonnés, une fonction alcool;

3° Les méthodes les meilleures consistent à introduire simultanément les deux fonctions;

4° Enfin à côté de ces méthodes proprement synthétiques on peut faire appel à des méthodes, qui n'introduisent pas d'oxhydryle, mais qui modifient le reste de la molécule. Parmi celles-ci on peut citer la perte d'anhydride carbonique chez un acide glycol, l'hydrogénation d'une monohalohydrine de glycérol, la réduction d'érythrites par l'acide formique. Seule d'ailleurs cette dernière réaction est intéressante pour la préparation du vinylglycol (érythrol) à partir de l'érythrène (1).

Enfin l'hydrogénation des glycols non saturés rentre dans ce groupe.

Il n'y a d'ailleurs pas de cloison étanche entre ces

(1) HENNINGER, *Annales de Chimie*, t. (6), 7, p. 213, 1886.

quatre groupes de synthèses; ainsi la saponification de la monochlorhydrine



peut-être considérée comme appartenant au premier groupe. Si cette monochlorhydrine a été préparée par fixation de l'acide hypochloreux sur l'éthylène, la synthèse se rattache au troisième groupe.

De même la saponification du dibromure d'éthylène



qui est du second groupe, se rattache au troisième, si l'on considère que le dibromure s'obtient à partir du brome et de l'éthylène.

Si enfin je traite la monochlorhydrine du glycol par l'acétate de sodium en solution acétique j'obtiens:



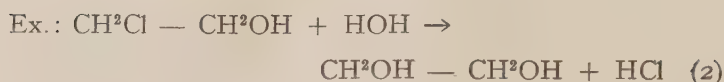
qui me ramène du premier au second groupe, et il est des cas où un chemin détourné, tel que celui-là, est nécessaire pour obtenir des rendements acceptables.

Les méthodes de synthèse du premier et du second groupe sont, en principe, applicables à tous types des glycols qu'ils soient α , β , γ , δ , etc...

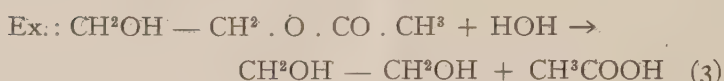
Il s'agit de choisir une matière première de constitution convenable.

Sans prétendre à une bibliographie absolument complète du sujet, je cite dans le premier groupe:

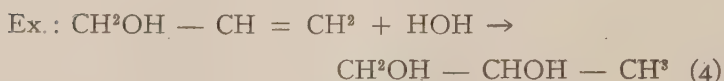
1° La saponification des halohydrines :



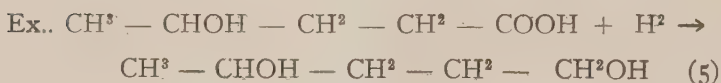
2° La saponification des monoesters:



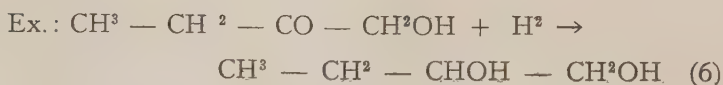
3° L'hydratation des alcools éthyléniques:



4° La réduction des acides alcools (lactones) :



5° La réduction des aldéhydes alcools ou cétones alcools:



(2) CARIUS, *Ann. d. Chimie und Pharmacie*, t. 123, p. 363.

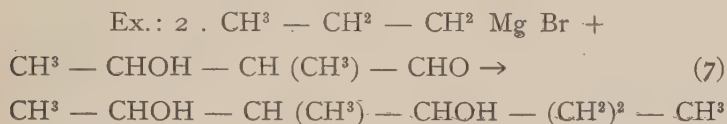
(3) ATKINSON, *Liebig's Annalen*, t. 109, p. 232, 1859.

(4) SSOLONINA, *Journal de la Soc. Phys. Chim. Russe*, t. 19, p. 311, 1887.

(5) SEMMLER, *Ber. d. D. Ch. Ges.*, t. 39, p. 2852, 1906.

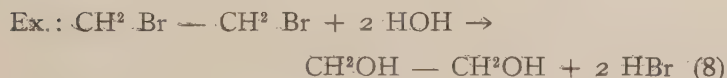
(6) KLING, *Annales de Chimie*, t. (8), 5, p. 545, 1905.

6° Les condensations magnésiennes avec les aldéhydes-alcools, éthers-sels alcools, cétones-alcools, etc...

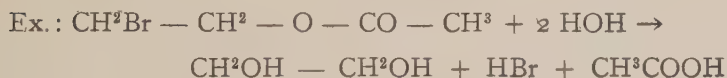


Dans le second groupe:

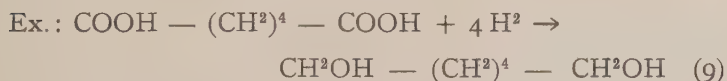
1° La saponification des diéthers halogénés:



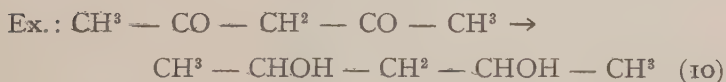
2° La saponification des halogéno-acétines:



3° La réduction des diacides par l'intermédiaire de leurs esters (BOUVEAULT):



4° La réduction des dicétones:



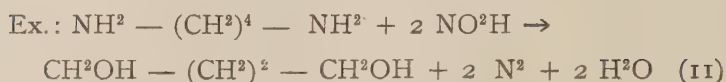
(7) ABELMANN, *Ber. d. D. Ch. Ges.*, t. 42, p. 2504, 1909.

(8) DEMOLE, *Liebig's Annalen*, t. 177, p. 45, 1875.

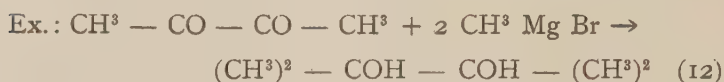
(9) BOUVEAULT et BLANC, *Bull. Soc. Chim.*, t. (3), 31, p. 1204, 1904.

(10) IPATJEW, *Ber. d. D. Ch. Ges.*, t. 45, p. 3223, 1912.

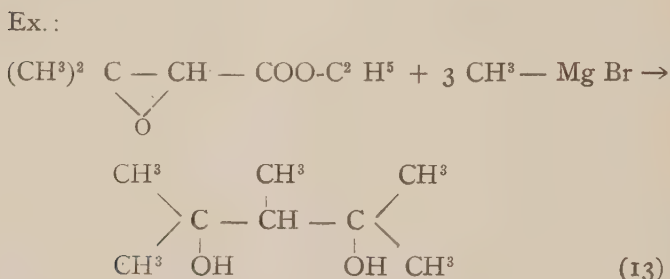
5° La diazotation des diamines:



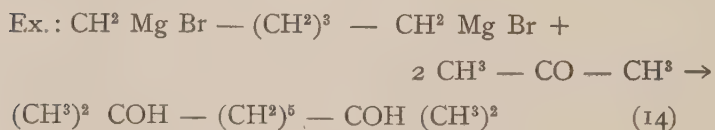
6° La condensation des magnésiens avec les dicétones, les cétones éthers-sels, etc...



7° La condensation des oxydes d'éthylène à fonction complexe avec les organomagnésiens:



8° La condensation des aldéhydes et des cétones avec les dimagnésiens:



(11) DEMJANOW, *Journal de la Soc. Phys. Chim. Russe*, t. 24, p. 354, 1892.

(12) VALEUR, *C. R.*, t. 132, p. 834, 1901.

(13) JOYEUX, Thèse de pharmacien supérieur, Nancy, 1930, p. 74.

(14) BRAUN, *Chemisches Zentralblatt*, 1909, II, 1993.



Il est à remarquer que les réactions de ce groupe ne sont pas d'un emploi général. En dehors du dimagnésien de l'acétylène, qui permet la synthèse des glycols- γ , α -acétyléniques, l'emploi de dimagnésiens ne permet que la synthèse de glycol ζ , η ... ou à oxhydryles plus éloignés.

De plus, les dicétones β , les éthers β cétoniques, agissant sur les magnésiens par leurs formes énoliques ne conduisent pas à des glycols avec des rendements acceptables.

9° Enfin la condensation des magnésiens avec les aldéhydes, cétones, éthers-sels halogénés, permet la synthèse d'halohydrines d'où l'on peut passer à des glycols.



Le troisième groupe fait appel à trois sortes de matières premières:

1° Les cétones et certains aldéhydes par semi-hydrogénation:



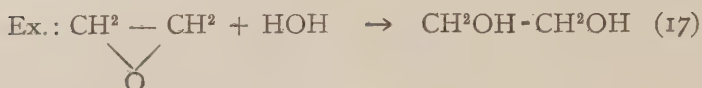
L'hydrogénation des acyloïnes peut être ramenée à ce groupe. En effet les acyloïnes peuvent être obtenues, en série aromatique par condensation des aldéhydes, en

(15) DUPONT, *C. R.*, t. 149, p. 1381, 1909.

(16) FRIEDEL, *Liebig's Annalen*, t. 124, p. 329, 1862.

série grasse par condensation des éthers-sels avec élimination d'alcool.

2° Hydratation des oxydes d'éthylène:



En dehors des préparations à partir des glycols eux-mêmes, les oxydes d'éthylène ne s'obtiennent qu'à partir des éthyléniques, soit par l'action de l'acide perbenzoïque, soit par l'action des acides hypochloreux, hypobromeux, ou hypoïodeux.

Au point de vue synthétique les oxydes d'éthylène ne sont donc que des intermédiaires entre les éthyléniques et les glycols.

3° Oxydation directe ou indirecte des carbures éthyléniques (*):



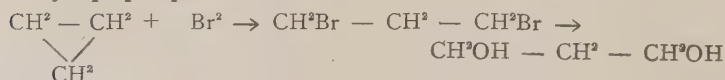
L'oxydation directe ou indirecte des éthyléniques est la méthode la plus générale et la plus féconde de préparation des glycols α .

Je vais en étudier en détail les principales réalisations dans la partie historique et bibliographique.

(17) WURTZ, *Repert. de Chimie pure*, 1860, p. 66.

(18) WAGNER, *Ber. d. D. Ch. Ges.*, t. 21, p. 1234, 1888.

(*) On peut d'ailleurs obtenir une réaction indirecte voisine avec les cyclopropaniques



Mais une telle synthèse est tout à fait dépourvue d'intérêt. Les cyclopropaniques se préparant toujours à partir de leurs dibromures.

HISTORIQUE -- BIBLIOGRAPHIE

Les glycols ont été découverts en 1856 par WURTZ, qui prépare le premier terme à partir de l'éthylène.

Les très nombreuses méthodes d'oxydation des éthyléniques trouvées depuis se répartissent sur un grand nombre d'années, et très récemment encore de nouvelles techniques ont été proposées.

I. — MÉTHODE DE WURTZ

Voici quelques extraits du mémoire dans lequel WURTZ (19) publie sa découverte des glycols :

« Par de nombreuses expériences synthétiques, M. BERTHELOT a prouvé que pour se saturer complètement, la glycérine se combine à 3 équivalents d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 6 équivalents d'eau.

« On sait, d'un autre côté, que les alcools ordinaires, pour s'éthérifier, se combinent à un seul équivalent d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 2 équivalents d'eau. M'appuyant sur ces faits, il m'a semblé qu'il devait exister entre la glycérine et les alcools ordinaires des alcools particu-

(19) WURTZ, *Annales de Chimie et de Physique*, t. (3), 55, p. 400, 1859.

« liers qui, pour s'éthérifier complètement, se combi-
 « neraient à 2 équivalents d'un acide monobasique en
 « donnant lieu à l'élimination de 4 molécules d'eau.

« L'expérience est venue confirmer ces prévisions que
 « personne n'avait énoncées ni explicitement ni impli-
 « citement. J'ai réussi à former une série de composés
 « intermédiaires entre les alcools proprement dits et la
 « glycérine, et dont les combinaisons marquent, pour
 « ainsi dire, le passage entre les corps gras neutres et
 « les éthers composés. Je nomme ces substances *glycols*
 « ou *alcools diatomiques*: glycols, pour marquer la
 « double analogie qui les relie à la glycérine d'une part,
 « à l'alcool de l'autre; alcools diatomiques, pour ex-
 « primer ce qu'il y a de plus fondamental dans leurs
 « propriétés, savoir une capacité de saturation double
 « de celle de l'alcool ordinaire.

« Les glycols que j'ai obtenus jusqu'aujourd'hui sont
 « au nombre de quatre, savoir:

Le glycol ordinaire	$C^2H^6O^2$
Le propylglycol	$C^3H^8O^2$
Le butylglycol	$C^4H^{10}O^2$
L'amylglycol	$C^5H^{12}O^2$

« Je les ai obtenus artificiellement, par synthèse, à l'aide
 « du gaz oléfiant et de ses homologues. On sait que
 « ces hydrogènes carbonés s'unissent directement au
 « chlore et au brome pour former des combinaisons
 « analogues à la liqueur des Hollandais et que le gaz
 « oléfiant et le gaz propylène se combinent même à
 « l'iode. Ces composés renferment 2 équivalents de
 « chlore, de brome ou d'iode. J'ai réussi à les trans-

« former directement en éthers des glycols en les traitant par les sels d'argent secs. Les éthers des glycols étant donnés, il suffit de les décomposer par les alcalis pour les isoler des glycols eux-mêmes. »

Après quelques hésitations, WURTZ prépare le glycol ordinaire à partir du bromure d'éthylène.

« On peut substituer avec avantage le bromure d'éthylène à l'iodure pour la préparation du glycol. Pour 100 parties de bromure, on prend 180 parties d'acétate d'argent sec, préparé par double décomposition avec l'acétate de soude et le nitrate d'argent. On mêle les deux substances dans un mortier en ajoutant une quantité d'acide acétique cristallisable suffisante pour former une pâte molle. On introduit cette pâte dans un matras à long col que l'on chauffe pendant plusieurs jours au bain-marie. La réaction s'accomplit lentement, mais complètement, dans ces circonstances. Elle est terminée lorsqu'une petite portion du mélange, exprimée entre du papier, laisse un résidu entièrement fusible de bromure d'argent. On laisse alors refroidir, on épuise par l'éther le contenu du ballon, on distille la solution éthérée, d'abord au bain-marie pour chasser l'éther et puis à feu nu. L'acide acétique passe à 120° et lorsqu'il a distillé, la température s'élève graduellement jusque vers 200°. On recueille séparément le liquide qui passe à partir de 140 degrés. Il est encore acide, mais il est formé en grande partie par du glycol diacétique... »

« On emploie directement le liquide acide bouillant de 140 degrés à 200 degrés dont la préparation a été

« décrite plus haut et, sans le soumettre à une nou-
« velle distillation, on le décompose par une solution
« bouillante et saturée d'hydrate de baryte. La décom-
« position est immédiate, dès que l'acide acétique libre
« se trouve saturé par la baryte. On ajoute la solution
« alcaline par petites portions, jusqu'à ce que la liqueur
« soit franchement alcaline. On chauffe ensuite pendant
« une heure ou deux, et si la réaction alcaline se ma-
« nifeste encore au bout de ce temps, on peut considé-
« rer la décomposition comme complète. On enlève
« alors l'excès de baryte en faisant passer un courant
« d'acide carbonique à travers la liqueur alcaline, et on
« évapore au bain-marie la solution filtrée, qui ren-
« ferme de l'acétate de baryte et du glycol. Cette éva-
« poration ne doit pas être poussée trop loin; en effet,
« quoique la tension de la vapeur de glycol soit faible
« vers 100 degrés, il s'en échappe néanmoins une pe-
« tite quantité avec la vapeur d'eau. On arrête donc
« l'évaporation dès que l'acétate de baryte commence
« à se décomposer dans le sein de la solution chaude,
« on laisse refroidir et on ajoute à la liqueur 2 fois
« son volume d'alcool concentré. On obtient ainsi un
« abondant précipité d'acétate de baryte que l'on sé-
« pare par le filtre. La liqueur alcoolique est chauffée
« au bain-marie jusqu'à ce que tout l'alcool soit chassé,
« La vapeur d'alcool n'entraîne pas une quantité sen-
« sible de glycol. On place ensuite le ballon dans un
« bain d'huile et l'on continue la distillation, un ther-
« momètre plongeant dans la vapeur. La température
« se maintient longtemps entre 100 et 110 degrés; dès

« que ce dernier point est dépassé, le thermomètre s'élève rapidement vers 180 degrés. A ce moment on change de récipient pour recevoir le glycol qui distille maintenant. On achève cette distillation en élevant graduellement la température du bain d'huile jusque vers 300 degrés. Le ballon doit être spacieux, car il arrive souvent que le contenu se boursoufle, circonstance qui est due à la présence d'une certaine quantité d'acétate de baryte dans le liquide que l'on distille. Quant au liquide aqueux qui a passé avant entre 100 et 180 degrés et qu'on a recueilli dans un récipient séparé, il renferme du glycol en dissolution. On l'abandonne dans une étuve à l'évaporation spontanée. Le glycol reste et peut être purifié par distillation. »

J'analyserai moins longuement les mémoires de ses successeurs.

Trois ans plus tard, E. ATKINSON (20) remplaça l'acétate d'argent par l'acétate de potassium.

Il chauffe au bain-marie en vase clos de l'acétate de potassium avec du bromure d'éthylène, dissous dans l'alcool à 85°.

Au bout de 2 jours de chauffage il s'est formé un abondant dépôt de bromure de potassium et un liquide incolore. Ce dernier soumis à la distillation passe sous la pression atmosphérique entre 80 et 185°. Au dessous de 100° on ne recueille que de l'alcool éthylique, de l'éther acétique, de l'eau et une petite quantité de bro-

(20) ATKINSON, *Liebig's Annalen*, t. 109, p. 232, 1859.

mure d'éthylène non décomposé; entre 100 et 130° de l'acide acétique, et entre 180° et 185° la monoacétine du glycol. Au dessous de 185° il distille un mélange de monoacétine du glycol et d'acide acétique, provenant de la décomposition d'un acétate acide de potassium.

ATKINSON saponifie la monoacétine du glycol par la baryte ou la potasse, comme WURTZ le faisait pour la diacétine. Il interprète la première réaction ainsi:



Une partie de l'acide acétique, mis en liberté, formerait avec l'alcool de l'éther acétique. En réalité il y a plutôt alcoololyse partielle de la diacétine, d'abord formée, par double décomposition:



l'eau n'intervenant pas nécessairement dans la réaction qui s'effectue également si l'on prend comme solvant l'alcool absolu.

L'auteur a tenté de remplacer le bromure d'éthylène par le chlorure d'éthylène, $\text{C}^2\text{H}^4 \text{Cl}^2$, mais dans ce cas, la double décomposition est beaucoup plus lente.

Ce second procédé de ATKINSON a été modifié par WURTZ, LOURENÇO et Maxwell SIMPSON. On dissout deux molécules d'acétate de potassium dans un poids double d'alcool à 80°; après addition d'une molécule de bromure d'éthylène, on fait bouillir un à deux jours dans un ballon ouvert muni d'un réfrigérant à reflux,

tant qu'il se forme du bromure de potassium. Après filtration, le liquide est distillé et on recueille ce qui passe de 140 à 200°. La saponification est poursuivie comme ci-dessus en décomposant par la baryte bouillante le produit de la réaction, qui est un mélange de monoacétine et de diacétine, de glycol et d'alcools polyéthyléniques.

Maxwel SIMPSON (21) a montré que l'action de l'oxyde d'argent humide ou de l'eau seule sur le chloroiodure d'éthylène fournissait des glycols.

ELTEKOW (22) chauffe à 140-150° dans un ballon fermé du bromure d'éthylène et de l'eau tenant en suspension du carbonate ou de l'oxyde de plomb. A la fin de la réaction il trouve le glycol cherché et des traces d'oxyde d'éthylène.

ELTEKOW a essayé la même réaction avec le chlorure d'éthylène en chauffant à 170° et il a obtenu les mêmes résultats. Par contre le bromure de propylène réagit différemment; on obtient surtout de l'acétone; mais si l'on s'adresse au chlorure de propylène, on obtient, à côté de l'oxyde de propylène et de l'aldéhyde propionique, le propylène glycol.

Dans la méthode d'ATKINSON, on chauffe le bromure d'éthylène avec deux molécules d'acétate de potassium sec en présence d'alcool. On obtient ainsi la monoacétine. DEMOLE (23), lui, emploie une seule molécule d'acétate de potassium pour une molécule de bro-

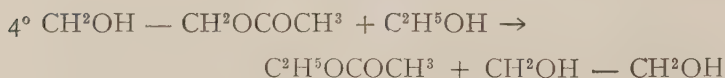
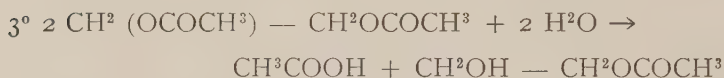
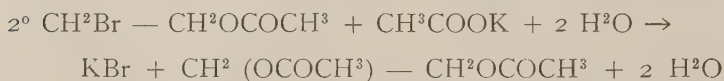
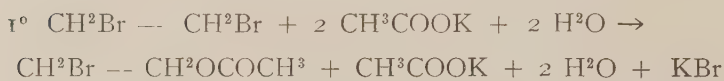
(21) SIMPSON, *Phil. Mag.*, 1868, p. 282.

(22) ELTEKOW, *Ber., d. D. Ch. Ges.*, t. 6, p. 558, 1873.

(23) DEMOLE, *Liebig's Annalen*, t. 173, p. 117, 1874; t. 177, p. 45, 1875; *Ber., d. D. Ch. Ges.*, t. 7, 641 et 1567, 1874; t. 9, p. 636, 1876.

mure d'éthylène. Si l'on chauffe le mélange à 150-200° sans addition d'alcool, on obtient à la distillation un mélange de bromure non décomposé et de diacétine du glycol, mais si l'on chauffe pendant 16 heures au réfrigérant ascendant en présence d'alcool à 91 % on obtient à la distillation 44 % de bromure d'éthylène non attaqué et 11,7 % de glycol accompagné d'éther acétique.

D'après lui la réaction se passerait ainsi:



Une telle interprétation apparaît de nos jours aussi inutile que contestable.

BÖRNSTEIN (24), ZELLER (25), KOLBE (26) et LINZMAYER (27) ont discuté les travaux de DEMOLE, mais, les ayant refaits dans les mêmes conditions, ils ont acquis les mêmes résultats.

(24) BÖRNSTEIN, *Ber. d. D. Ch. Ges.*, t. 9, p. 480 et 917, 1876.

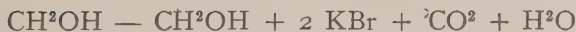
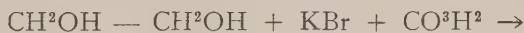
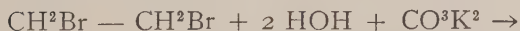
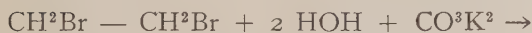
(25) ZELLER, *Journ. f. Prakt. Ch.*, t. (2) 10, p. 268, 1874.

(26) KOLBE, *Journ. f. Prakt. Ch.*, t. (2) 10, p. 270, 1874.

(27) LINZMAYER, *Liebig's Annalen*, t. 180, p. 282, 1876.

Après les travaux de DEMOLE, ZELLER et HÜFNER (28) ont remplacé l'acétate de potassium par le carbonate, parce qu'ils ont trouvé plus avantageux d'employer ce sel, qui ne donne pas un éther, mais se décompose en donnant du gaz carbonique. Ils font agir sur une molécule de dibromure d'éthylène une molécule de carbonate de potassium, dissous dans un excès d'eau. Ils chauffent le mélange dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. Après 10 heures de chauffage le bromure d'éthylène a disparu. Ils évaporent l'eau, essorent pour séparer les sels métalliques; ceux-ci sont lavés à l'alcool. Par distillation de l'ensemble des liquides, ils isolent le glycol avec un rendement de 53 à 61 %. ZELLER et HÜFNER ont obtenu les mêmes résultats avec le chlorure d'éthylène, mais le temps de chauffage doit être prolongé. Le carbonate de sodium employé à la place du carbonate de potassium a donné, disent les auteurs, un rendement nul.

D'après eux la réaction se passerait comme suit:



(28) ZELLER et HÜFNER, *Journ. f. Prakt. Ch.*, t. (2) 10, p. 271, 1874 et t. (2) 11, p. 229, 1875.

GROSHEINTZ (29) a repris la méthode de ZELLER et HÜFNER et il a cherché les causes qui en diminuent le rendement. Il adapte à la suite du réfrigérant un appareil à potasse, qui retient l'acide carbonique et il recueille dans le brome les gaz qui ne sont pas absorbés par l'appareil à potasse. Il obtient ainsi une grande quantité de bromures, qu'il purifie par des lavages à la potasse et à l'eau, et qui sont ensuite soumis à la distillation fractionnée. Le liquide distille entièrement entre 105 et 190° et est constitué par du bromure d'éthylène bromé, $\text{CH}^2\text{Br} - \text{CH}\text{Br}^2$. On voit que, dans la méthode de ZELLER et HÜFNER, le gaz carbonique est accompagné d'une forte proportion d'éthylène bromé (bromure de vinyle).



Ce dégagement d'éthylène bromé donne lieu à une perte notable et diminue les rendements de la préparation du glycol.

De son côté STEMNEWSKY (30) a, lui aussi, retrouvé une très forte quantité d'éthylène bromé, ce qui vérifierait les travaux de GROSHEINTZ, mais à l'inverse de ZELLER et HÜFNER, en employant le carbonate de sodium, il obtient un rendement de 35 % en glycol, correspondant. Il reconnaît toutefois que le carbonate de potassium conduit à de meilleurs rendements.

(29) GROSHEINTZ, *Bull. Soc. Chim.*, t. (2), 28, p. 57, 1877.

(30) STEMNEWSKY, *Liebig's Annalen*, t. 192, p. 240, 1878.

C'est NIEDERIST (31), qui, le premier a préparé le glycol à partir du bromure d'éthylène et de l'eau à raison de 20 parties d'eau pour une de dérivé bromé. Au bout de 130 heures de chauffage au bain marie, le mélange ne formait plus qu'une seule couche. Après neutralisation du liquide par la potasse, NIEDERIST distillait et recueillait d'abord de l'eau, puis du dérivé bromé non décomposé et enfin le glycol cherché. Le rendement était ainsi de 60,4 %.

Voici quelle est la réaction:



BOUCHARDAT (32) a essayé de préparer le glycol en remplaçant le carbonate de potassium par le carbonate de calcium ou la magnésie calcinée. Mais la réaction est tellement lente, qu'il a dû renoncer à employer cette méthode.

Dans l'ensemble de ces données, il résulte que les auteurs ne se sont pas toujours trouvés d'accord sur les résultats de la saponification aqueuse en milieu acide ou alcalin. Il est probable que les rapports eau/bromure (ou chlorure) d'éthylène, eau/carbonate de sodium (ou de potassium), rapports qu'ils ne donnent pas toujours avec précision, ont une influence notable sur le rende-

(31) NIEDERIST, *Liebig's Annalen*, t. 186, p. 388, 1877 et t. 196, p. 359, 1879.

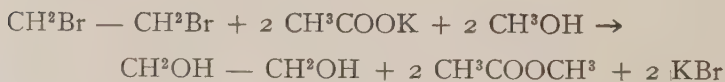
(32) BOUCHARDAT, *C. R.*, t. 100, p. 452, 1885.

ment et sur l'orientation de la réaction vers la formation de bromure de vinyle.

Actuellement, on obtient le glycol avec des rendements atteignant facilement 50 % en faisant bouillir jusqu'à homogénéité une molécule gramme de bromure d'éthylène avec un à deux litres d'eau, auxquels on ajoute par petites portions, au fur et à mesure de la réaction, une molécule gramme de carbonate de sodium ou de potassium.

On traite ensuite comme dans la méthode de NIEDERIST après neutralisation.

L. et P. HENRY (33) ont légèrement modifié la préparation du glycol; ils traitent le bromure d'éthylène par l'acétate de potassium en présence d'alcool méthylique et d'une petite quantité d'eau; il se forme de l'acétate de méthyle, bouillant à température peu élevée, et par suite très facile à séparer du glycol. On chauffe pendant deux heures à l'autoclave à 150° (pression 20 atmosphères) puis on filtre, on épuise la masse saline à l'alcool méthylique et l'on chauffe de nouveau la solution pendant une dizaine d'heures à 165°. Par fractionnement des produits volatils, on obtient en glycol, 52 % du rendement théorique.



(33) L. et P. HENRY, *Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, t. (3) 32, p. 402, 1897.

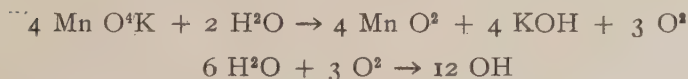
II. — MÉTHODE DE WAGNER

La méthode de WAGNER (34) consiste à fixer directement deux oxhydryles sur la double liaison éthylénique, ces deux oxhydryles étant fournis par la décomposition d'une solution aqueuse et neutre de permanganate.

Le procédé s'applique mal à l'éthylène et aux carbures éthyléniques gazeux.

Avec les éthyléniques liquides, on opère ainsi:

La carbure est placé dans un grand ballon bien refroidi par de la glace. On ajoute lentement, et en agitant constamment une solution aqueuse de permanganate de potassium à 1 %; celle-ci peut correspondre exactement à la quantité calculée d'après la réaction:

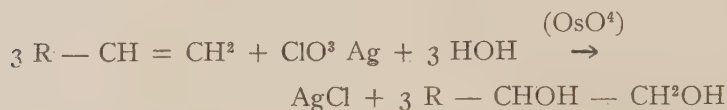


On peut également prendre un léger excès.

Après la réaction on concentre à la moitié du volume par distillation sous pression réduite, on filtre pour éliminer le bioxyde de manganèse, et on neutralise avec du gaz carbonique. On extrait le glycol par l'éther. Le rendement est de 50 %. Par cette même méthode on peut préparer des glycérols, en partant d'un alcool éthylénique et des érythritols à partir des glycols éthyléniques ou des carbures biéthyléniques.

(34) WAGNER, *Ber. d. D. Ch. Ges.*, t. 21, p. 1234, 1888.

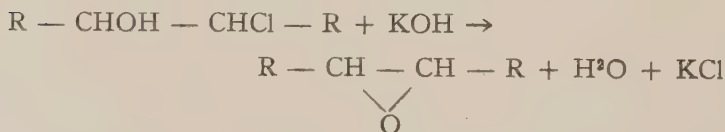
L'acide osmique (35) en solution aqueuse oxyde les éthyléniques en glycols. La présence d'un chlorate régénère l'acide osmique, de sorte que la réaction peut s'écrire:



L'emploi de chlorate d'argent permet d'éliminer les sels métalliques dans la solution aqueuse de glycol, car le chlorure d'argent est insoluble et l'acide osmique peut être extrait au benzène.

III. — MÉTHODE DE PRILESCHAJEW

La première méthode classique pour préparer les oxydes d'éthylène et obtenir les glycols correspondants est également due à WURTZ (36). Il obtient l'oxyde d'éthylène par l'action de la potasse sèche, au sein de l'éther anhydre, sur la monochlorhydrine du glycol correspondant:

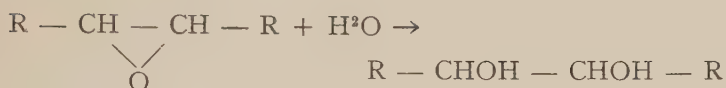


Cet oxyde d'éthylène, chauffé avec de l'eau fournit

(35) LESPIEAU et WIEMANN, *C. R.*, t. 194, p. 1946, 1932 et t. 195, p. 886, 1932.

(36) WURTZ, *Repert. de Chimie pure*, 1860, p. 66.

le glycol mêlé, dit WURTZ, « d'alcools, di- et triéthyléniques » :



La méthode de PRILESCHAJEW (37) consiste à fixer un oxygène pontal sur un composé éthylénique à l'aide de l'acide perbenzoïque $\text{C}^6\text{H}^5\text{COOH}$. On dissout



l'acide perbenzoïque dans un solvant neutre (oxyde d'éthyle, chloroforme, etc...) et on en titre le pouvoir oxydant à l'aide de l'iodure de potassium et de l'hypo-sulfite. A cette solution, refroidie à 0° ou non suivant les cas, on ajoute le composé éthylénique en quantité calculée.

Quand la réaction est terminée, on neutralise avec de la potasse et on distille pour récupérer le solvant. On fractionne sous pression réduite le résidu constitué par un oxyde d'éthylène:

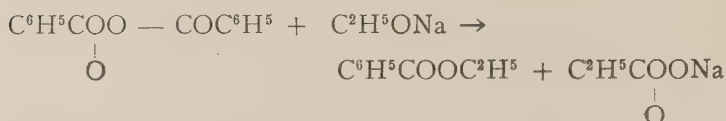


La préparation de l'acide perbenzoïque fut perfectionnée par Mlle LÉVY et M. LAGRAVE (38) qui font

(37) PRILESCHAJEW, *Ber. d. D. Ch. Ges.*, t. 42, p. 4811, 1909.

(38) LÉVY et LAGRAVE, *Bull. Soc. Chim.*, t. 37, p. 1597, 1925.

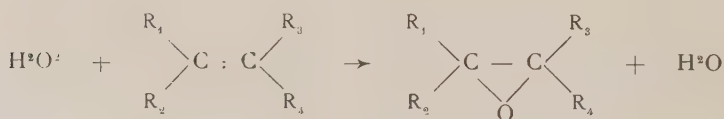
agir en solution toluénique refroidie à -5° l'éthylate de sodium sur du peroxyde de benzoyle:



On dissout alors le perbenzoate de sodium dans de l'eau glacée, on décante le toluène et on reprend la solution aqueuse par l'éther, qui s'empare du benzoate d'éthyle. La solution refroidie est additionnée d'acide sulfurique très dilué également refroidi à 0° . Le liquide se trouble et blanchit par suite de la mise en liberté de l'acide perbenzoïque. Celui-ci apparaît sous forme d'une huile épaisse que l'on extrait par épuisement au chloroforme, on sèche par le sulfate de sodium; la solution ainsi obtenue est prête à l'emploi.

IV. — MÉTHODE DE WEITZ ET SCHEFFER

WEITZ et SCHEFFER (39), font réagir sur un composé éthylénique de l'eau oxygénée et obtiennent un oxyde d'éthylène:



Ils ajoutent à une solution à 15 % d'eau oxygénée

(39) WEITZ et SCHEFFER, *Ber. d. D. Ch. Ges.*, t. 37, p. 3578, 1904.

le carbure dissous dans l'alcool méthylique alcalinisé et refroidi. Après réaction, on ajoute de l'eau, on extrait à l'éther et on sèche. Par évaporation de l'éther et rectification du résidu on obtient l'oxyde d'éthylène cherché.

V. - MÉTHODES UTILISANT LES MONOHALOHYDRINES (CARIUS, BOUGAULT, DETCEUF)

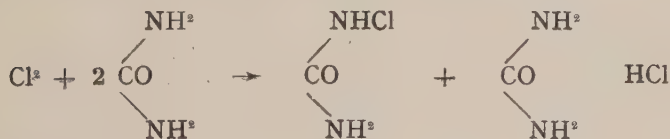
1° C'est CARIUS (40), qui obtint le premier l'éthane-di-
diol, $\text{CH}^2 \text{OH}-\text{CH}^2 \text{OH}$, par action de l'eau sur la mono-
chlorhydrine de ce glycol, cette dernière étant obtenue
par action de l'acide hypochloreux sur l'éthylène.

LAUCH (41) a remplacé l'acide hypochloreux, d'un
emploi dangereux, par une solution d'hypochlorite de
calcium, dosée et acidulée par l'acide borique en excès.

2° L'acide hypoïodeux, que la méthode de BOUGAULT
(42) fournit à l'état naissant, est mis en réaction en mi-
lieu étheré sur le corps éthylénique. On fait agir la quan-
tité théorique d'iode sur l'oxyde jaune de mercure dans
l'éther additionné d'un peu d'eau:



3° En présence de petites quantités d'eau, le chlore
réagit sur l'urée en donnant de la chlorurée:

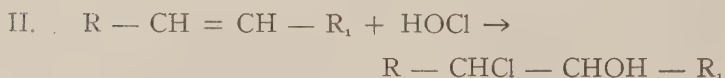
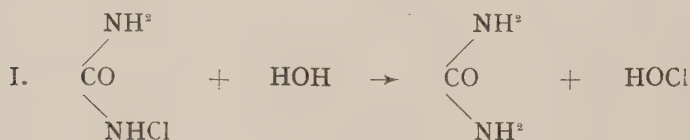


(40) CARIUS, *Ann. d. Ch. Pharm.*, t. 123, p. 363.

(41) LAUCH, *Ber. d. D. Ch. Ges.*, t. 18, p. 2287, 1885.

(42) BOUGAULT, *C. R.*, t. 130, p. 1766, 1900 et t. 131, p. 528, 1900.

DETŒUF (43) place dans un ballon à barbotage, refroidi par la glace, de l'urée, du marbre et de l'eau; il fait passer du chlore. Le marbre absorbe l'acide chlorhydrique au fur et à mesure de sa formation, et de cette manière on a l'avantage de récupérer la moitié de l'urée à l'état libre et de pousser ainsi la chloration aussi loin qu'on le désire. On peut arriver ainsi à obtenir une teneur en chlorurée de 200 grammes par litre. Après addition d'eau on filtre pour éliminer le marbre. A cette solution est ajouté le carbure éthylénique en léger excès, il se forme la chlorhydrine recherchée.



VI. — MÉTHODE IODO-ARGENTO-BENZOÏQUE

Tous les glycols, que j'ai préparés l'ont été en employant la méthode M. le Professeur PRÉVOST (44) a publiée l'an dernier. Le meilleur exposé que je puis en faire est de citer textuellement l'essentiel des communications qu'il en fit aux *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*.

(43) DETŒUF, *Bull. Soc. Chim.*, t. 31, p. 102, 1922.

(44) PRÉVOST, *C. R.*, t. 196, p. 1129, 1933 et t. 1997, p. 1661, 1933.

« Une solution benzénique d'iode réagit sur le ben-
« zoate d'argent sec, en suspension dans le benzène, se-
« lon l'équation quantitative:



« Le complexe $(\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{CO}^2)^2 \text{AgI}$, dont il semble
« prématuré de donner une formule développée, moins
« soluble dans le benzène à froid qu'à chaud, cristallise
« par refroidissement de sa solution benzénique, dé-
« cantée à chaud pour en séparer l'iodure d'argent.
« C'est un solide blanc, jaunâtre s'il a subi une altéra-
« tion partielle par suite de la présence dans ce cas
« d'iodure d'argent.

« Les solutions benzéniques sont altérées par l'air hu-
« mide, mais le solide desséché est relativement stable.

« Il se comporte comme un puissant oxydant qui
« libère, quantitativement à froid et en solution neutre,
« l'iode de l'iodure de potassium selon l'équation:



« Mais la propriété la plus importante du complexe
« iodo-argento-benzoïque est sa décomposition en pré-
« sence des combinaisons éthyléniques selon l'équation:



« d'où une méthode générale pour passer des combinai-
« sons éthyléniques aux α -glycols correspondants. La
« méthode n'est pratique que si l'on n'isole pas le com-
« plexe iodo-argento benzoïque. La réalisation cou-

« rante consiste à arroser de benzène un mélange conte-
 « nant deux molécules-grammes de benzoate d'argent,
 « une molécule gramme d'un dérivé monoéthylénique,
 « et deux atomes grammes d'iode (*).

« Avec certains dérivés éthyléniques, la réaction est
 « presque instantanée à froid; avec d'autres, il est né-
 « cessaire de porter à la température d'ébullition du
 « benzène pendant des temps variant de 1 à 50 heures.

« Le rendement est excellent avec les combinaisons
 « monoéthyléniques $R - CH = CH^2$ (> 90 p. 100),
 « il est de plus de 60 pour 100 avec le biallyle; les
 « éthers allyliques du type



« donnent un rendement supérieur à 70 pour 100 ;
 « enfin les éthers acryliques



« conduisent à un rendement de 35 pour 100. Il est
 « d'ailleurs à remarquer que, dans les trois derniers cas,
 « plusieurs stéréoisomères sont possibles, le rendement
 « donné correspond au plus abondant d'entre eux, qui
 « seul a pu être isolé pur.

« Le complexe iodo-argento-benzoïque permet ainsi
 « non seulement la synthèse des glycols, mais celle des
 « érythritols et des glycérols monosubstitués

« $R \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH^2OH$, ou trisubstitués:

(*) Il est préférable d'ajouter les réactifs dans l'ordre suivant : benzoate d'argent en léger excès sur l'iode, benzène, iode, carbure éthylénique en léger défaut sur l'iode. On évite ainsi la formation d'un peu d'iodure du carbure éthylénique.

« R . CHOH . CHOH . C (OH) R'², ces derniers résultent de l'action de l'organosmagnésien, R¹ Mg Br sur les éthers R — CH (O . CO . C⁶ H⁵) . CH (O . CO . C⁶ H⁵) CO² . C² H⁵.

« 1° La réaction n'est spécifique, ni de l'ion benzoyle, ni de l'iode qui peut être remplacé sans inconvénient par le brome, du moins dans les exemples étudiés à ce point de vue.

« En remplaçant le benzoate d'argent par l'acétate, on retrouve des résultats qualitativement très voisins, mais les rendements en diacétines de glycols sont médiocres pour une cause que j'expliquerai plus loin.

« 2° La fixation de deux radicaux carboxylés sur la liaison éthylénique n'est pas la réaction primaire. Cette fixation s'accomplit en deux phases. Dans une première phase, il se fixe, d'une part, un radical carboxyle, d'autre part, un atome d'halogène; dans la seconde phase, cet halogène subit la double décomposition avec le sel carboxylé d'argent libéré dans la première phase.

« La suite des réactions peut donc se formuler ainsi:



« En effet, lorsque le dibenzoate attendu est liquide
« et doit être rectifié, il passe en tête un produit iodé
« qui se décompose presque intégralement. D'autre
« part, en remplaçant l'iode par le brome, et en faisant
« agir le *stilbène* à froid, j'ai obtenu non un éther di-
« benzoïque de l'*hydrobenzoïne*, mais un éther bromo-
« benzoïque de ce glycol. Cet éther mixte, sous l'influ-
« ence du benzoate d'argent à chaud donne facilement
« l'éther dibenzoïque.

« S'il s'agit du complexe $(\text{CH}_3 \text{ CO}^2)^2 \text{ AgI}$, la pre-
« mière phase de la réaction s'accomplit assez bien, mais
« l'acétate d'argent étant à peu près insoluble dans le
« benzène, la seconde phase est très lente, et les éthers
« diacétiques sont accompagnés de quantités importan-
« tes d'iodoacétates. Ces derniers sont difficilement sé-
« parables; d'autre part, ils se décomposent à la distil-
« lation en souillant profondément les diacétines.

« 3° Lorsque les complexes agissant sur les liaisons
« éthyléniques susceptibles d'isomérisie *cis-trans*, les ré-
« sultats sont à peu près les mêmes que dans l'addition
« brome: la *trans-addition* est prépondérante ou ex-
« clusive.

« 4° De tous les éthyléniques étudiés, l'éthylène est
« celui qui agit le plus lentement; l'action du brome est
« également plus lente sur ce carbure. »

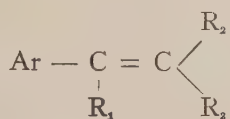
.....
M. PRÉVOST signale de nombreuses applications de
sa réaction à des éthyléniques de types divers. Le résul-
tat a toujours été positif et les rendements bons la plu-
part du temps. Toutefois il n'a pas encore tenté l'oxy-
dation de dérivés tétrasubstitués de l'éthylène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

SOMMAIRE

J'ai cherché moi-même à préparer quelques glycols en oxydant des carbures éthyléniques au moyen de l'iode et du benzoate d'argent suivant la technique de M. PRÉVOST.

Ces éthyléniques étaient tous de forme:

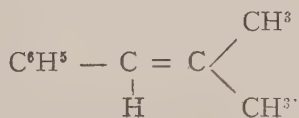


Ar étant un radical aromatique.

Les rendements sont bons lorsque R_1 , R_2 , R_3 sont de l'hydrogène ou lorsque R_1 et R_2 étant de l'hydrogène R_3 est un radical aromatique.

Lorsque R_2 et R_3 sont des radicaux hydrocarbonés, la réaction se fait très difficilement.

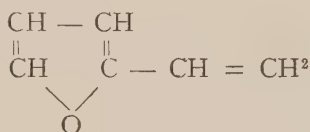
MM. PRÉVOST et LOSSON (communication personnelle) ont rencontré les mêmes difficultés avec le carbure:



J'ai obtenu des résultats positifs avec les carbures:

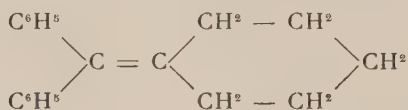


J'ai tenté sans grand succès l'oxydation du benzy-
lidèncyclohexane en diol correspondant et celle du
furyléthylène:



en furylglycol.

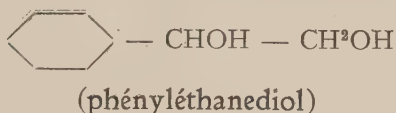
Enfin, j'ai constaté que le carbure tétrasubstitué:



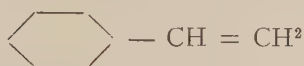
n'a aucune action sur le complexe iodo-argento-ben-
zoïque.



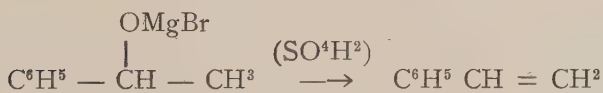
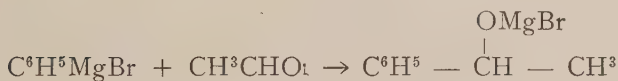
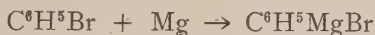
OBTENTION DU PHÉNYLGLYCOL



a) Préparation du styrolène



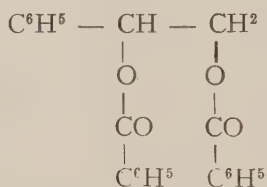
J'ai préparé le styrolène par condensation du bromure de phénylmagnésium avec l'aldéhyde éthylique; l'alcoolate magnésien mixte, détruit par l'acide sulfurique à 40 %, m'a fourni le styrolène:



On laisse tomber goutte à goutte, sur 30 grammes de magnésium en tournures, un mélange de 500 grammes d'éther anhydre et de 150 grammes de monobromobenzène. On modère la réaction en refroidissant le ballon où elle s'opère. Celle-ci terminée, on sépare par décantation l'organomagnésien du magnésium en excès. On ajoute ensuite également goutte à goutte une solution de 40 grammes d'aldéhyde dans 120 grammes d'éther. Le

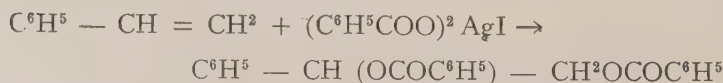
produit de la réaction se présente sous forme d'un précipité blanc adhérent aux parois du ballon. Pour obtenir directement le styrolène, la combinaison organo-magnésienne est détruite par 250 grammes d'acide sulfurique à 40 %. Le sulfate de magnésium formé est dissous dans la quantité d'eau juste nécessaire. L'éther décanté et séché par le sulfate de sodium ayant été chassé, le résidu est redistillé deux fois, le point d'ébullition du styrolène obtenu est de 146° sous la pression ordinaire (45).

b) *Préparation de l'ester dibenzoïque de phénylglycol*



Le dibenzoate de styrolène avait déjà été préparé par ZINCKE (46) qui faisait agir, en milieu toluénique, du benzoate d'argent sur le bromure de styrolène.

Je l'ai préparé de nouveau, dans le but d'élargir nos connaissances sur la réaction de M. PRÉVOST:



(45) BILTZ, *Liebig's Annalen*, t. 296, p. 274, 1893.

(46) ZINCKE, *Liebig's Annalen*, t. 216, p. 295, 1897.

et de déterminer les conditions réactionnelles les meilleures pour les réaliser ensuite, avec succès, avec les homologues.

Voici la technique que j'ai employée dans ce cas et qui ne sera que légèrement modifiée pour les autres exemples homologues, afin de tenir compte de l'insolubilité possible du dibenzoate attendu.

Je fais réagir 11 grammes de styrolène sur le complexe iodo-argento-benzoïque, résultant de l'action à froid de 25 grammes d'iode sur 48 grammes de benzoate d'argent, au sein du benzène anhydre (180 grs). La réaction se produit immédiatement et on observe un léger échauffement du ballon, mais pour la terminer on fait bouillir encore deux heures. Après filtration de la solution benzénique pour en séparer l'iodure d'argent précipité, j'ai lavé celle-ci d'abord avec une solution de bicarbonate de sodium qui neutralise l'acide benzoïque formé dans les réactions secondaires et ensuite avec une solution de cyanure de potassium qui détruit les sels d'argent entraînés, enfin plusieurs fois à l'eau pour enlever les sels minéraux. Après décantation on sèche la solution benzénique par le sulfate de sodium anhydre.

L'évaporation de la solution benzénique laisse un résidu cristallisé, qui, après purification par cristallisations dans l'alcool, fond à 95° (petits prismes formant une poudre dense). J'ai déterminé à l'aide d'une solution titrée de baryte l'indice de saponification de cet éther. L'essai a porté sur 2 gr. 8774 d'éther dibenzoïque, que j'ai fait bouillir pendant 5 heures avec 80 cc. d'alcool et 100 cc. d'une solution titrée de baryte. Après l'ébullition j'ai dosé l'alcalinité restante.

Poids de substance	gr.	2,8774	
100 cc. de baryte correspondant à	cc.	22,0	HCl N
L'alcalinité restante correspond donc à	cc.	6,0	HCl N
Poids moléculaire trouvé		342,5	
(en supposant 2 fonctions éther-sel).			
Calculé pour $C^{22}H^{18}O^4$		346	

c) Préparation du phénylglycol

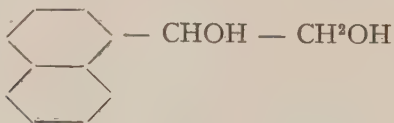
Le phénylglycol fut également préparé par ZINCKE (47) par saponification du bromure du styrolène sous l'action du carbonate de potassium aqueux.

J'ai préparé ce glycol en saponifiant son éther dibenzoïque par la baryte en milieu hydroalcoolique. L'alcool et une grande partie de l'eau sont éliminés par distillation. Dans la solution refroidie, le glycol précipite. On reprend par l'éther que l'on évapore ensuite. Le résidu est purifié par cristallisation dans un mélange à parties égales de benzène et d'éther de pétrole.

Pur, le glycol fond à 66°, ZINCKE indiquait 67-68°. (Paillettes nacrées s'agglomérant aisément.)

OBTENTION

DE L' α -NAPHTYLÉTHYLÈNEGLYCOL



(47) ZINCKE, *Liebig's Annalen*, t. 216, p. 293, 1897.

a) *Préparation de l' α -bromonaphtalène*

J'ai préparé l' α -bromonaphtalène par action du brome sur le naphtalène. Après élimination de l'excès de brome par le bisulfite de sodium, et dessiccation du produit par le chlorure de calcium, j'ai distillé plusieurs fois.

L' α -bromonaphtalène pur passe à 139° sous 1.6 mm. (48).

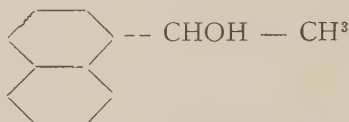
b) *Action du bromure d' α -naphtylmagnésium
sur l'aldéhyde éthylique*

Le bromure d' α -naphtylmagnésium a été préparé en traitant 30 grammes de magnésium en tournures par une molécule gramme d' α -bromonaphtalène (207 gr.), dissous lui-même dans 600 grammes d'éther anhydre. Pour amorcer la réaction, on chauffe le ballon au bain-marie jusqu'à ébullition de l'éther. Celle-ci déclanchée, on fait tomber la solution éthérée, goutte à goutte, en agitant énergiquement. Le bromure d' α -naphtylmagnésium, constitué par des cristaux jaunâtres, est condensé ensuite avec 50 grammes d'aldéhyde éthylique en solution dans 120 grammes d'éther anhydre. Il faut agiter souvent.

J'ai détruit la combinaison magnésienne par 500 gr. de glace additionnée de 130 gr. de chlorure d'ammo-

(48) PATTERSON et Mc. DONALD, *Journ. of the Chem. Soc. of London*, t. 93, p. 944, 1908.

nium. La solution étherée, desséchée à l'aide de sulfate de sodium anhydre, est évaporée. Le résidu cristallisé est constitué par un mélange de naphthalène et de méthyl α -naphthylcarbinol:

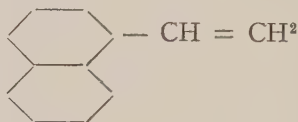


J'ai essayé de faire cristalliser le méthyl α -naphthylcarbinol, dans l'éther de pétrole, comme l'ont fait PICKARD et KENYON (49), dans ce cas les cristaux adhèrent aux parois du cristalliseur. La benzine de pétrole permet d'obtenir un corps pur fondant à 65,5-66°.

(Poudre microcristalline onctueuse au toucher.)

c) *Deshydratation du méthyl α -naphthylcarbinol*

La déshydratation est effectuée par chauffage, sous pression réduite, en présence d'une petite quantité de bisulfate de potassium. Le distillat est rectifié et on isole un liquide qui bout à 133° sous 13 mm. D'après MM. TIFFENEAU et DAUDEL (50), l' α -naphthyléthylène:

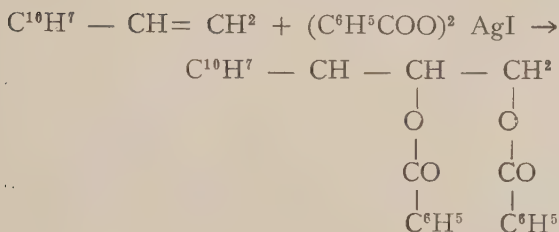


bout à 135-138° sous 15 mm.

(49) PICKARD et KENYON, *Journ. of the Chemical Society of London*, t. 103, p. 1126, 1914.

(50) TIFFENEAU et DAUDEL, *C. R.*, t. 147, p. 679, 1908.

d) *Préparation de l'éther dibenzoïque
de l' α -naphtylglycol*



(dibenzoate d' α -naphtyléthylène)

Pour obtenir le dibenzoate d' α -naphtyléthylène, j'ai traité en milieu benzénique 7,8 grammes d' α -naphtyléthylène par 13 grammes d'iode et 25 grammes de benzoate d'argent. Au bout de 8 heures, l'iodeure d'argent est complètement précipité. Le mélange réactionnel est traité exactement comme dans la préparation du benzoate de styrolène. On obtient finalement un résidu qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool ordinaire, fond à 114,5-115°.

(Petits cristaux prismatiques, formant une poudre dense.)

INDICE DE SAPONIFICATION

Poids de substance gr. 2,1285
100 cc. de baryte correspondant à..... cc. 21,3 HCl N
L'alcalinité restante correspondant à..... cc. 9,9 HCl N

Poids moléculaire trouvé 372
(en supposant 2 fonctions éther-sel).

Calculé pour $\text{C}^{26}\text{H}^{20}\text{O}^4$ 373

L'éther dibenzoïque est facilement soluble dans les solvants organiques usuels, peu dans l'alcool froid.

e) *Extraction de l' α -naphtyléthylèneglycol*

Dans la solution m'ayant servi à déterminer l'indice de saponification, se trouve le glycol cherché. Pour l'en extraire, j'ai éliminé, par distillation, l'alcool et une partie de l'eau; le glycol peu soluble dans l'eau à froid, précipite. Il est alors rassemblé par de l'éther. Celui-ci évaporé, laisse un résidu qui est purifié par cristallisation dans l'eau, le glycol étant trop soluble dans les solvants organiques. L' α -naphtyléthylèneglycol fond à 146,5-147°. Ce corps n'avait pas encore été préparé.

(Paillettes nacrées, poudre légère.)

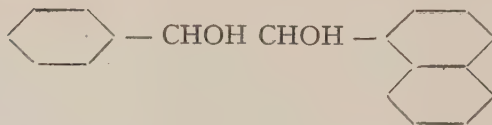
L'analyse m'a donné les chiffres suivants:

Poids de substance	gr.	0,2124
Poids de H ² O	gr.	0,1278
Poids de CO ²	gr.	0,5936

	trouvé	calculé pour C ¹² H ¹² O ²
H %	6,68	6,28
C %	76,22	76,59

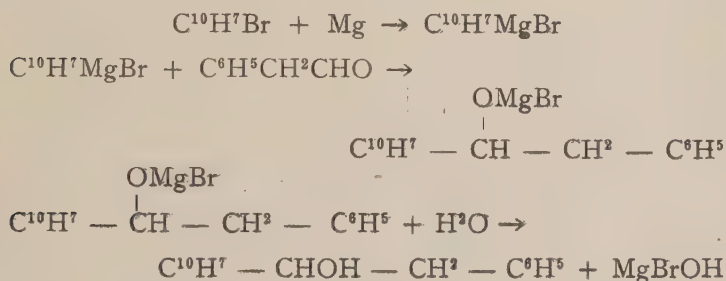
OBTENTION

DU PHÉNYL-1- α -NAPHTYL-2-GLYCOL



a) *Action du bromure d' α -naphtylmagnésium
sur la phénylacétaldéhyde*

La réaction porte sur 80 grammes d' α -bromonaphtalène dissous dans 200 grammes d'éther anhydre et 18 grammes de magnésium en tournures. Après formation du magnésien, on ajoute 48 grammes de phénylacétaldéhyde dissous lui-même dans 120 grammes d'éther anhydre. Puis on chauffe pendant 2 heures au bain-marie le complexe magnésien, constitué par des cristaux jaunâtres, afin d'achever la réaction:



La combinaison magnésienne est ensuite détruite par un mélange de glace et de chlorure d'ammonium. La solution étherée, séchée au sulfate de sodium, abandonne, par évaporation, un sirop qui cristallise difficilement. On doit le triturer longuement avec de l'alcool méthylique qui en dissout très peu.

Le benzyl α -naphtylcarbinol ainsi obtenu est purifié par plusieurs cristallisations dans la benzine de pétrole. Le point de fusion de ce corps est de 78,-79,2°. Il n'avait pas encore été rencontré.

(Poudre microcristalline d'aspect terne.)

L'analyse organique donne les chiffres suivants:

Poids de substance	gr.	0,2288
Poids de H ² O	gr.	0,1353
Poids de CO ²	gr.	0,7291

	trouvé	calculé pour C ¹⁸ H ¹⁶ O
C %	86,91	87,09
H %	6,57	6,45

b) *Deshydratation du benzyl α-naphtylcarbinol*

La deshydratation fut effectuée, comme d'habitude, par distillation de cet alcool sous pression réduite en présence de bisulfate de potassium. Le carbure, le phényl-1-α-naphtyl-2-éthylène, fut cristallisé dans l'éther de pétrole: pur il fond à 72,5-73,5°.

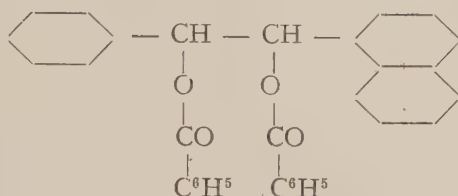
(Poudre microcristalline jaune pâle.)

L'analyse donne les chiffres suivants:

Poids de substance	gr.	0,1987
Poids de H ² O	gr.	0,1114
Poids de CO ²	gr.	0,6844

	trouvé	calculé pour C ¹⁸ H ¹⁴
C %	93,93	93,91
H %	6,22	6,09

c) Préparation de
l'éther dibenzoïque du phényl-1- α -naphtyl-2-glycol



L'opération a porté sur 5,6 grs. de carbure, 6,8 grs. d'iode, 14,4 grs. de benzoate d'argent dans 100 cc. de benzène anhydre. Après un chauffage de 8 heures, on extrait l'éther benzoïque suivant la technique déjà décrite. Par recristallisation de celui-ci dans l'acide acétique, j'ai isolé un corps nouveau fondant à 196,5-197° (Cgé. 201°).

(Poudre microcristalline d'aspect farineux.)

INDICE DE SAPONIFICATION

Poids de substance	gr. 1,6757
50 cc, de baryte correspondant à.....	cc. 18,43 HCl N
L'alcalinité restante correspondant à.....	cc. 11,30 HCl N
Poids moléculaire trouvé	469
(en supposant deux fonctions éther-sel).	
Calculé pour C ³² H ²⁴ O ⁴	472

d) Extraction du phényl-1- α -naphtyl-2-glycol

Le produit final de la saponification est le glycol cherché, corps nouveau, que l'on extrait comme ses autres homologues.

Cristallisé dans le benzène le corps fond à 118°.

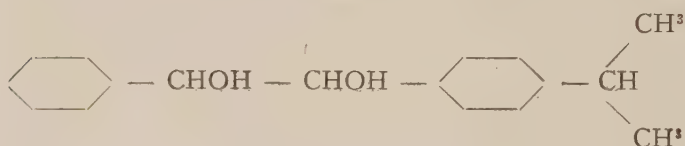
(Poudre microcristalline d'aspect farineux.)

Les chiffres de l'analyse organique sont les suivants:

Poids de substance	gr.	0,1776
Poids de H ² O	gr.	0,1008
Poids de CO ²	gr.	0,5283

	trouvé	calculé pour C ¹⁸ H ¹⁶ O ²
C %	81,13	81,81
H %	6,30	6,06

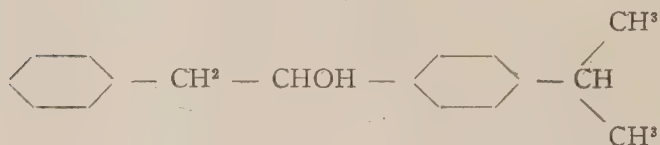
OBTENTION DU PHÉNYL-1-
(PARA-ISOPROPYLPHÉNYL) -2-ÉTHANEDIOL



a) *Préparation*

du benzyl-(para-isopropylphényl) -carbinol

Le benzyl para-isopropylphényl carbinol:



fut préparé à partir du chlorure de benzylmagnésium, obtenu en faisant réagir sur 25 grammes de magnésium une solution de 67 grammes de chlorure de benzyle

dans 150 grammes d'éther anhydre. Au réactif ainsi constitué, j'ai ajouté, goutte à goutte, une solution de 48 grammes d'aldéhyde cuminique,



dissous dans 120 grammes d'éther anhydre. Une combinaison jaunâtre a précipité.

La combinaison magnésienne a été détruite comme d'habitude. Par évaporation de l'éther, j'ai obtenu un résidu qui ne cristallise qu'au bout de plusieurs jours. Après de nombreuses cristallisations dans l'éther de pétrole, j'ai isolé un corps nouveau fondant à 42-42,5°.

(Poudre grenue.)

L'analyse organique donne les chiffres suivants:

Poids de substance	gr.	0,1998
Poids de H ² O	gr.	0,1513
Poids de CO ²	gr.	0,6217

	trouvé	calculé pour C ¹⁷ H ²⁰ O
C %	84,86	85,00
H %	8,41	8,33

C'est bien le carbinol attendu.

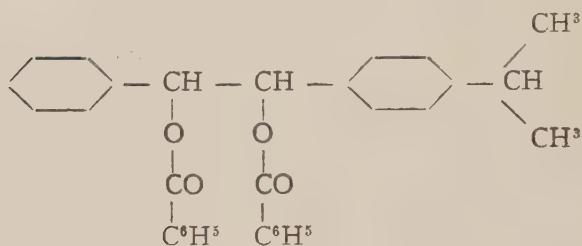
b) *Déshydratation du benzyl-(para-isopropylphényl)
carbinol*

La déshydratation de l'alcool par le bisulfate de potassium ne présente pas de difficultés. On chauffe quelques minutes, laisse refroidir et le corps cristallise en-

tièrement. Recristallisé dans l'alcool, le corps obtenu fond à 86°, point de fusion donné dans la littérature (51).

(Paillettes nacrées, jaune clair.)

c) *Préparation de l'éther dibenzoïque*



(Phényl-1 (para-isopropylphényl) -
2-éthanediol dibenzoate)

La réaction porte sur 10 grammes de carbure sur lesquels j'ai fait réagir 21,3 grammes de benzoate d'argent et 11,3 grammes d'iode, en suspension dans 200 cc. de benzène anhydre. Au bout de 8 heures, la transformation en iodure d'argent est complète.

Après refroidissement, filtration et traitement habituel, on constate que la solution benzénique ne contient que très peu de chose. Par contre le dibenzoate cherché, très peu soluble dans le benzène, est mêlé à l'iodure d'argent.

M. PRÉVOST (communication personnelle) avait rencontré un fait analogue avec le dibenzoate de stilbène.

(51) WALTHER et WETZLICK, *Journ. f. Prakt. Ch.*, t. (2) 61, p. 177, 1900.

On peut extraire le dibenzoate en épuisant à l'acide acétique bouillant le gâteau formé par les sels d'argent; mais il est préférable de laver celui-ci, finement pulvérisé, par une solution concentrée et légèrement tiède de cyanure de potassium, qui laisse le dibenzoate comme résidu.

L'éther dibenzoïque, assez peu soluble dans tous les solvants, fut purifié par cristallisation dans l'acide acétique saturé à l'ébullition.

Il fond à 217,5-218° (Cgé. 222°).

(Petits prismes brillants formant une poudre mobile.)

INDICE DE SAPONIFICATION

Poids de substance	gr.	1,7422	
20 cc. de potasse alcoolique correspondant à	cc.	23,5	HCl N
L'alcalinité restante correspondant à	cc.	16,0	HCl N
Poids moléculaire trouvé		464	
(en supposant deux fonctions éther-sel)			
Calculé pour $C^8H^{28}O^4$		464	

La partie soluble dans le benzène contient, à côté de ce même dibenzoate, un constituant plus fusible, obtenu en quantité trop faible pour être purifié entièrement.

C'est sans doute un isomère stérique du corps fondant à 222°.

La formule permet en effet de prévoir l'existence de deux racémiques, et MM. PRÉVOST, GIMEL et LOSSON ont obtenu, dans d'autres cas, plusieurs isomères stériques en fixant des groupes benzoxyiles sur les doubles liaisons:



par la méthode iodo-argento-benzoïque.

d) *Extraction du*

phényl-1-(para-isopropylphényl)-2-éthanediol

Dans la solution qui a servi au dosage se trouve le glycol cherché. Elle le laisse déposer après une distillation partielle sous basse pression qui a complètement éliminé l'alcool.

Les cristaux ainsi obtenus sont purifiés.

L'alcool pur en dissout trop; l'eau trop peu. C'est une solution hydroalcoolique à 40 % d'alcool qui a donné les meilleurs résultats; j'ai opéré par refroidissement.

Le glycol obtenu se présente en paillettes fondant vers 100° au bloc de MAQUENNE, mais à 118° seulement au tube capillaire.

(Paillettes faiblement nacrées.)

L'analyse a donné les résultats suivants:

Poids de substance	gr.	0,1994
Poids de H ² O	gr.	0,1382
Poids de CO ²	gr.	0,4596

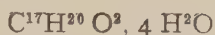
	trouvé	calculé pour C ¹⁷ H ²⁸ O ⁸
C %	62,86	62,19
H %	7,71	8,56

Cette analyse s'accorde assez bien avec la formule d'un hydrate:



Le corps a été alors maintenu à 95° dans le vide pendant plusieurs heures. Il a subi une diminution de

poids de 23 % environ, ce qui cadre également, à peu près, avec la formule:

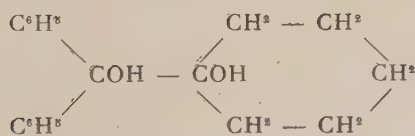


Après dessiccation, le point de fusion est 118°-118,5°, soit au bloc de MAQUENNE, soit au tube capillaire, et l'analyse prouve qu'il s'agit bien du glycol cherché:

Poids de substance	gr.	0,1945
Poids de H ² O	gr.	0,1414
Poids de CO ²	gr.	0,5744

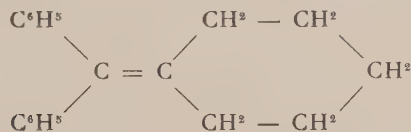
	trouvé	calculé pour C ¹⁷ H ²⁰ O ²
C %	79,22	79,68
H %	7,99	7,81

ESSAI DE PRÉPARATION DU DIPHÉNYLCYCLOHEXYLMÉTHANEGLYCOL

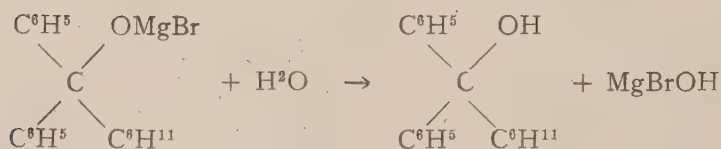
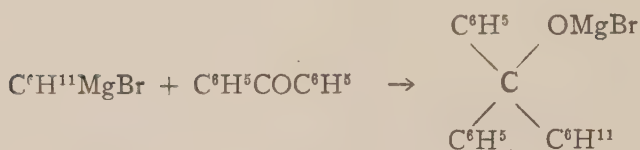
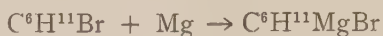


a) Préparation et deshydratation du diphénylcyclohexylcarbinol

Obtention du cyclohexylidènediphénylméthane:



L'alcool fut préparé par action du bromure de cyclohexylmagnésium sur la benzophénone. Le bromure de cyclohexylmagnésium résulte de l'action de 100 grs. de bromure de cyclohexyle sur 24 grs. de magnésium. La condensation s'effectue avec 55 grs. de benzophénone. Le complexe magnésien est ensuite détruit par l'eau glacée additionnée de chlorure d'ammonium:



L'alcool ainsi obtenu ne fut pas purifié, mais soumis directement à l'action déshydratante du bisulfate de potassium. Le cyclohexylidènediphénylméthane obtenu fut purifié par cristallisation dans l'alcool méthylique suivant les indications données dans la littérature (52). Le point de fusion que j'ai observé: 84° est bien celui indiqué. (Courtes aiguilles prismatiques brillantes.)

b) Essai de préparation de l'éther dibenzoïque

5 grs. de carbure sont traités, comme à l'ordinaire, par 5,6 grs. d'iode, 11 grs. de benzoate d'argent et

(52) HELL et SCHALL, *Ber. d. D. Ch. Ges.*, t. 40, p. 4166, 1907.

100 cc. de benzène anhydre. Après 11 heures de chauffage, le mélange réactionnel fut traité comme d'habitude. J'ai retrouvé presque uniquement, le carbure de départ, dont j'ai, pour plus de sûreté, vérifié l'identité par l'analyse ci-dessous:

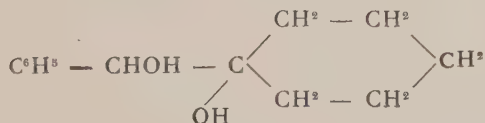
Poids de substance	gr.	0,1742
Poids de H ² O	gr.	0,1282
Poids de CO ²	gr.	0,5524

	trouvé	calculé pour C ¹⁸ H ²⁰
C %	91,63	91,93
H %	8,28	8,07

Cet échec, pour préparer l'éther dibenzoïque du cyclohexylidènediphénylméthane-glycol, semble montrer que le complexe iodo-argento-benzoïque n'agit que très lentement, ou même n'agit pas sur les éthyléniques tétra-substitués, du moins lorsque les substituants ont un gros empêchement stérique, comme les radicaux phényle d'une part et les deux extrémités d'une chaîne fermée d'autre part.

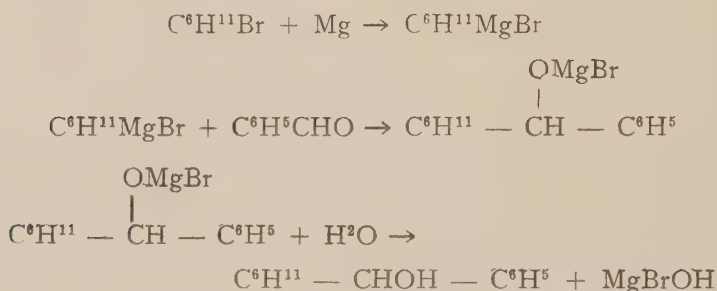
La double liaison de tels carbures ne fixe pas non plus le brome et les dibromures qui résulteraient de cette fixation sont complètement inconnus.

ESSAI DE PRÉPARATION DU BENZYLIDÈNECYCLOHEXANE GLYCOL



a) *Obtention de phénylcyclohexylcarbinol*

Pour obtenir le phénylcyclohexylcarbinol, le bromure de cyclohexylmagnésium fut préparé à partir de 210 grs. de bromure de cyclohexyle et de 50 grs. de magnésium, condensé avec 100 grs. d'aldéhyde benzoïque et détruit par un mélange de chlorure d'ammonium et de glace pilée.

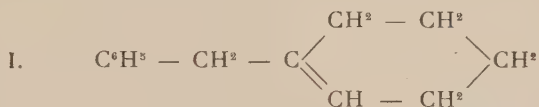


Après évaporation de l'éther, le résidu s'est pris en masse. J'ai fait cristalliser le corps dans la benzine de pétrole et j'ai retrouvé le point de fusion 48,5-49,5°, indiqué dans la littérature.

b) *Obtention du benzylidènenecyclohexane par deshydratation du phénylcyclohexylcarbinol*

Le phénylcyclohexylcarbinol a été déshydraté par distillation sous pression réduite en présence de bisulfate de potassium. Le carbure ainsi obtenu fut redistillé plusieurs fois et son point d'ébullition définitif est 116° sous 9 mm. 5.

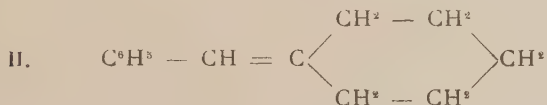
AUWERS et TREPPMANN (53) avaient, avant moi, déshydraté le phénylcyclohexylcarbinol en présence du bisulfate de potassium. Ils prétendaient que le carbure est le benzylcyclohexène - α :



Ils en donnent les constantes suivantes:

Eb.: 125° sous 11 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ 5, $D_4^{13,4} = 0,9678$, $n_D^{13,2} = 1,548$.

Nous avons, MM. PRÉVOST, DONZELOT et moi-même (54), cherché à établir par des moyens physiques que le carbure est bien le benzylidène cyclohexane:



Voici ce que nous en disions en une note aux *Comptes-rendus*:

« Les constantes de notre carbure sont:

Eb.: 116° sous 9 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ 5; $D_4^{23} = 0,9663$; $n_D^{23} = 1,55674$.

Ces constantes sont voisines de celles de AUWERS et TREPPMANN, sauf notre indice qui est nettement plus fort. La réfraction moléculaire de notre carbure présente ainsi une exaltation de 1,32 qui n'est plus compatible

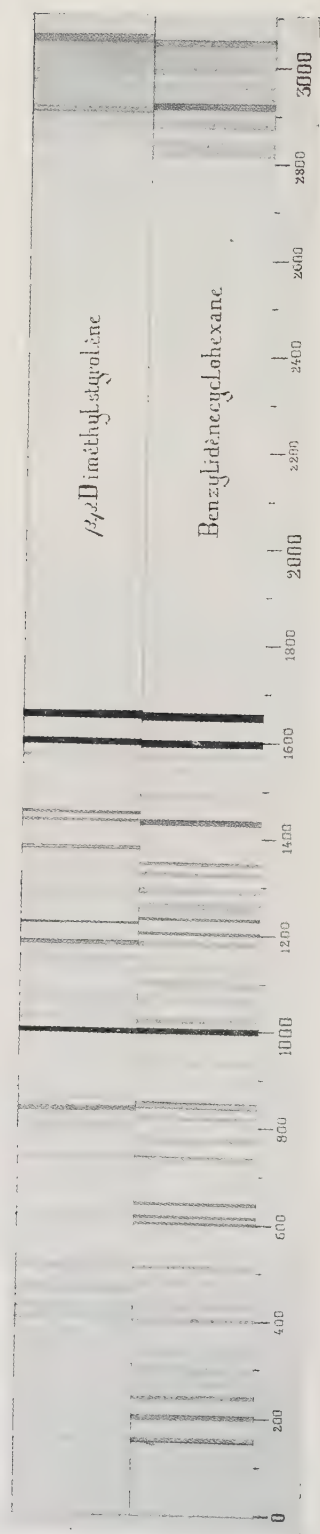
(53) AUWERS et TREPPMANN, *Ber. d. D. Ch. Ges.*, t. 48, p. 1208, 1915.

(54) PRÉVOST, DONZELOT et BALLA, *C. R.*, t. 198, p. 1041, 1934.

qu'avec la formule II. D'ailleurs, le point d'ébullition de notre corps est rigoureusement fixe; il se congèle dans l'anhydride carbonique solide imbibé d'acétone, et fond à -38° , -36° . La viscosité du liquide à la température de fusion a empêché une meilleure détermination de cette température. Le point de fusion est relativement élevé pour un carbure et suppose une certaine symétrie que la formule I n'a pas. De plus le $\beta\beta$ -diméthylstyrolène, que nous avons réussi à congeler, fond à -52° , -51° . Ce carbure présente la même symétrie.

Nous avons déterminé avec précision les réfractions moléculaires de quelques homologues du styrolène: nous avons trouvé les exaltations suivantes: *styrolène*: 1,15; *propénylbenzène*: 1,14; *$\beta\beta$ -diméthylstyrolène*: 1,31; le carbure contesté a donc très vraisemblablement la constitution styrolénique. Il est probable que le carbure de AUWERS et TREPPMANN était aussi le benzylidènenecyclohexane, mais souillé d'une impureté plus dense ou moins réfringente.

Nous avons voulu parfaire notre démonstration par l'étude du spectre RAMAN de notre carbure. Les données trouvées dans la littérature étaient insuffisantes, car les carbures styroléniques étudiés à ce point de vue par LESPIEAU et BOURGUËL étaient trop éloignés du benzylidènenecyclohexane. Aussi avons-nous dû déterminer le spectre RAMAN du $\beta\beta$ -diméthylstyrolène. Ce spectre et celui du benzylidènenecyclohexane possèdent des raies communes et d'autres extrêmement voisines qui ne laissent aucun doute sur la constitution de la partie de la molécule en litige. Voici les fréquences RAMAN des raies les plus caractéristiques.



Tracé schématique et comparatif des principales raies Raman du benzylidène-cyclohexane et du β , β -diméthylstyrolène. (Les nombres de l'échelle représentent les fréquences Raman).

Diméthylstyrolène: 335 (f), 511 (m), 618 (f), 739 (f), 998 (F), 1028 (f), 1183 (m), 1291 (f), 1493 (f), 1575 (m), 1599 (FF), 1657 (FFF).

Benzylidènecyclohexane: 335 (f), 511 (m), 616 (m), 735 (m), 999 (F), 1024 (m), 1182 (m), 1288 (m), 1490 (f), 1572 (f), 1596 (FF), 1652 (FFF) (*) ».

D'ailleurs l'intensité du spectre RAMAN de notre corps ne s'explique bien que si on le considère comme un styrolénique. (Voir le tableau ci-contre.)

c) *Essais de passage au glycol*

En poursuivant très longtemps l'action du complexe iodo-argento benzoïque sur le benzylidène cyclohexane, je n'ai jamais pu obtenir un dibenzoate cristallisé.

Par contre le benzylidènecyclohexane disparaît à peu près complètement. Il reste un résidu sirupeux contenant des traces d'iode mais vraisemblablement aussi le dibenzoate attendu. Il me fut impossible d'effectuer une purification.

Un indice de saponification effectué sur le corps brut m'a montré qu'il s'agissait bien d'un éther-sel mais très impur.

J'ai alors saponifié l'ensemble et cherché à isoler le glycol par distillation fractionnée.

Or, je n'ai obtenu qu'un corps bouillant à 110° en-

(*) (f): faible; (m): moyenne; (F): forte; (FF): très forte; (FFF): la plus intense du spectre Raman.

viron sous 0,1 mm. Le point d'ébullition est peu élevé pour le glycol prévu.

Les constantes du distillat sont:

$$D_4^{19} = 1,0655; \quad n_D^{19} = 1,56214$$

Le corps paraissait ne pas être un glycol, ce pouvait être un aldéhyde ou une cétone (ou un mélange des deux), résultant de sa déshydratation; un tel corps aurait pour formule:



La réfraction moléculaire calculée pour un tel composé carbonylé est 57,23; le nombre trouvé avec l'hypothèse $C^{13}H^{16}O$ est 58,44. Il y aurait donc, s'il s'agit bien d'un composé carbonylé une exaltation de 0,79 compatible avec une conjugaisons du carbonyle et d'un noyau (0,78 chez l'acétophénone).

La combustion donne les chiffres suivants:

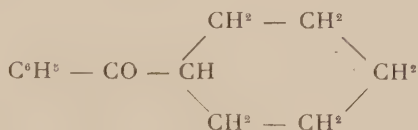
Poids de substance	gr.	0,2472
Poids de H^2O	gr.	0,1940
Poids de CO^2	gr.	0,7476

	trouvé	calculé pour $C^{13}H^{16}O$
C %	82,48	82,98
H %	8,72	8,51

Il semble donc bien que l'hypothèse d'un produit de déshydratation du glycol soit juste, mais il ne m'a pas été possible d'identifier le corps avec un corps connu, ni d'en tirer un dérivé cristallisé avec le chlorhydrate

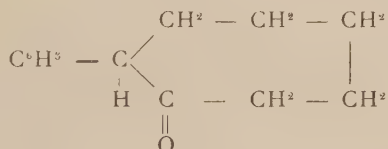
d'hydroxylamine. Toutefois la négativité de la réaction de la fuschine bisulfitée incite à penser à une cétone.

La cétone la plus probable est:



Mais le corps est connu et cristallise; il fond à 54° (55). Il n'est pas impossible que mon produit, peut-être souillé d'impuretés, soit resté en surfusion.

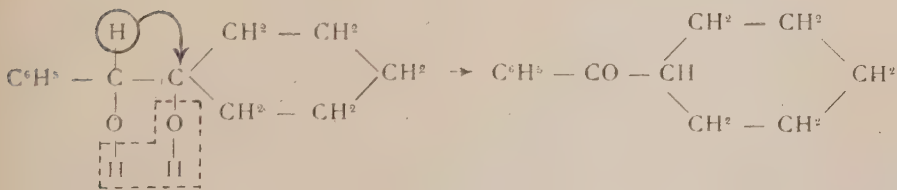
Il n'est pas impossible non plus qu'il s'agisse de l'isomère:



qui lui est inconnu, et probablement liquide.

D'après les déshydratations possibles on peut en effet attendre (56):

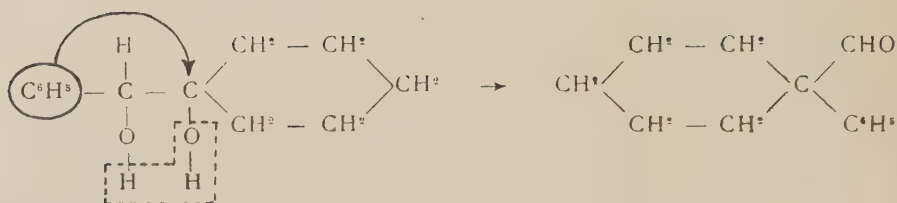
I.



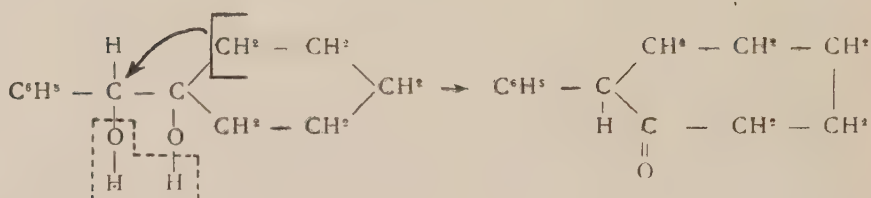
(55) MEYER et SCHARVIN, *Ber. d. D. Ch. Ges.*, t. 30, p. 1942, 1897.

(56) TIFFENEAU, *Bull. Soc. Chim.*, t. (4), 69, p. 1595, 1931.

II.



III.

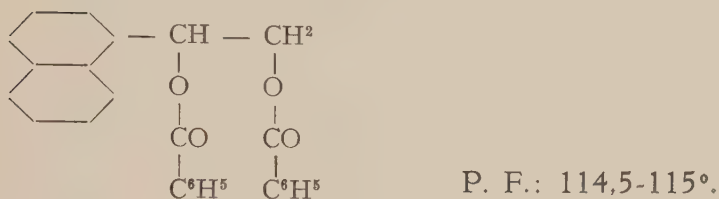


ou deux de ces corps simultanément.

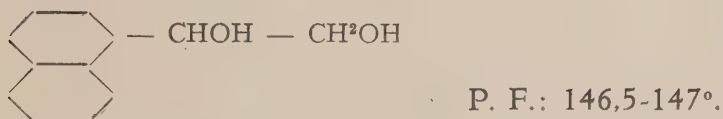


CORPS NOUVEAUX

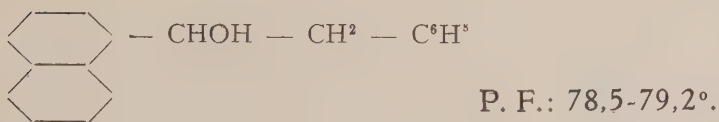
Ether dibenzoïque de l'α-naphtyléthanediol:



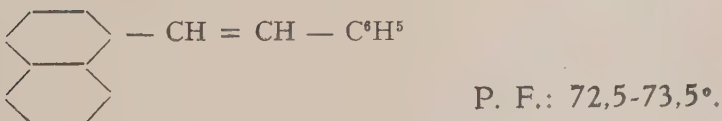
α-naphtyléthanediol:



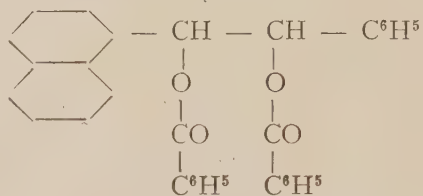
Phényl 2, α-naphtyl-1-éthanol-1:



Phényl-1-, α-naphtyl-2-éthylène:

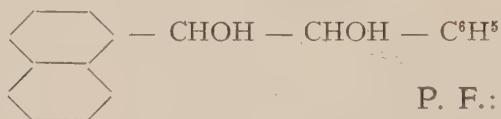


Ether dibenzoïque du phényl-1, α-naphtyl-2-éthane diol:



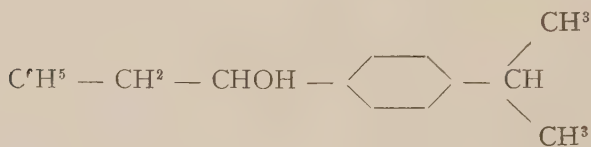
P. F.: 196,5-197° (Cgé. 201°).

Phényl-1, α-naphtyl-2-éthanediol:



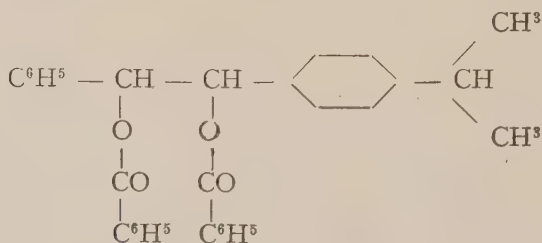
P. F.: 118°.

Phényl-1-(para-isopropylphényl)-2-éthanol-1:



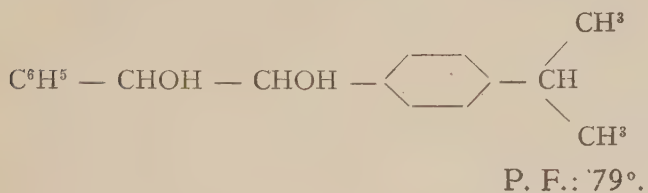
P. F.: 42-42,5°.

Ether dibenzoïque du phényl-1-(para-isopropylphényl)-2-éthanediol:

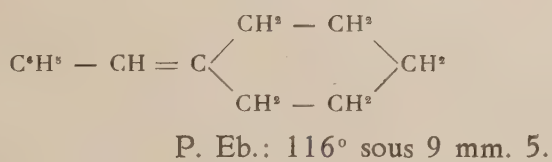


P. F.: 217,5-218° (Cgé. 222°),

Phényl-1-(para-isopropylphényl)-2-éthanediol:



Benzylidèncyclohexane:



Vu et bon à imprimer:

Nancy, le 9 juin 1934.

Le Doyen:

P. SEYOT.

Vu et permis d'imprimer:

Nancy, le 11 juin 1934.

*Le Recteur de l'Académie de Nancy,
Président du Conseil de l'Université:*

L. BRUNTZ.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
PRÉFACE	7
INTRODUCTION	9

HISTORIQUE. — BIBLIOGRAPHIE

Méthode de Wurtz	17
Méthode de Wagner	29
Méthode de Prileschajew	30
Méthode de Weitz et Scheffer	32
Méthodes utilisant les monohalohydrines	33
Méthode iodo-argento-benzoïque	34

PARTIE EXPERIMENTALE

Sommaire	39
Obtention du phénylglycol	41
Obtention de l' α -naphtyléthylèneglycol	44
Obtention du phényl-1- α -naphtyl-2-glycol	48
Obtention du phényl-1-(para-isopropylphényl)-2-éthanediol... .	52
Essai de préparation du diphénylcyclohexylméthane glycol... .	57
Essai de préparation du benzylidèncyclohexane glycol	59
Corps nouveaux	67
